

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-283161

(43)Date of publication of application : 07.10.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/24

(21)Application number : 05-068963

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1993

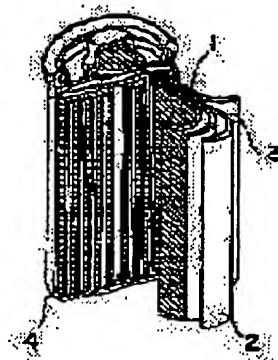
(72)Inventor : IGAWA MICHIKO  
HORIBA TATSUO

## (54) SEALED SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To suppress the oxidation of an alloy and extend the life by providing a ligand on the surface of the negative electrode alloy, and binding it with the constituting element of a negative electrode to form a complex compound.

**CONSTITUTION:** A sealed secondary battery is constituted of a negative electrode 2 mainly made of a hydrogen storage alloy, a positive electrode 1, a separator 3, and an electrolyte distributed in portions of them. A material containing atoms having a coordination capability and capable of being bound with an element constituting the negative electrode 2, e.g. Al, or Mn, to form a complex compound is arranged on the surface of the alloy. When an ionic film is formed, the ionic film existing in the electrolyte can be formed. When a battery is to be manufactured, the positive electrode 1 and the negative electrode 2 are wound via the separator 3 made of a polypropylene resin nonwoven fabric with the prescribed thickness, and they are inserted into a battery can 4. When a complexing agent is merely added directly to the electrolyte, the complex compound is formed on the surface of the alloy, OH<sup>-</sup> ions approach, thus oxidation can be suppressed, and the battery having a high capacity and a long life is obtained.



B

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283161

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/24

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

J 8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-68963

(22)出願日 平成5年(1993)3月29日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 井川 享子

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 堀場 達雄

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

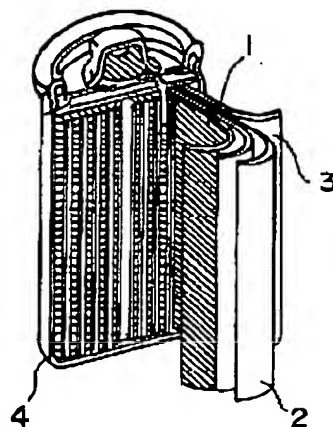
(54)【発明の名称】 密閉型二次電池

(57)【要約】

【目的】酸化の極めて少ない金属水素化物電極を提供し、従来よりも長寿命のニッケル-金属水素化物電池を得る。

【構成】錯化合物を形成した水素吸蔵合金を負極に用いる。

【効果】水素吸蔵合金の表面に配位した化学種がOH<sup>-</sup>イオンの接近を抑えて酸化を抑制する。



1 --- 正極

2 --- 負極

3 --- セパレータ

4 --- 電池缶

(2)

特開平6-283161

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極、セパレータ、水素吸蔵合金を主成分とする負極、及びそれらの各部分に分布する電解液により構成される密閉型二次電池において、負極合金表面に配位子が存在することを特徴とする密閉型二次電池。

【請求項2】正極とセパレータと水素吸蔵合金負極とが密封容器に收容され、電解液が充填された密閉型二次電池において、前記負極合金表面に存在する化学種は、酢酸、シュウ酸、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、オキシシン、アセチルアセトン、グリシン、アデニン、フェノール、ピリジン、カテコール、イミダゾール、アデノシン三リン酸、アミノエタノール、アミノエタンチオール、エチレンジアミン、グリシルグリシン、ヒスチジン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、クラウンエーテル等の負極合金イオンと錯化合物を形成する配位子であることを特徴とする密閉型二次電池。

【請求項3】前記配位子のいずれか一つが電解液中に0.1～0.5Mの濃度で存在することを特徴とする請求項2に記載の密閉型二次電池。

【請求項4】負極を前記配位子のいずれか一つを0.1～5M含む溶液中に浸漬することによって得ることを特徴とする請求項2に記載の密閉型二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は二次電池に係り、特にニ

ッケル-金属水素化物電池などの水素吸蔵合金を主成分とする負極を有する密閉型二次電池に関する。

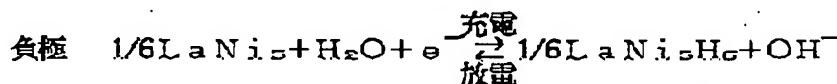
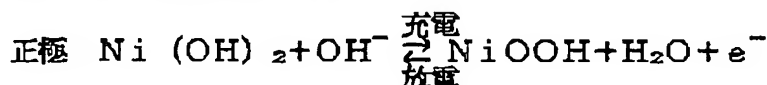
【0002】

【従来の技術】各種の小形コードレス機器の急速な普及とともに電源となる電池の需要も増大している。使用される小形電池には一次電池と二次電池があるが、一般に可動部を有し、重負荷かつ使用頻度の高い用途の電源としては主として経済性の理由により、二次電池が好んで使用される。これらの二次電池は需要増加とともに、使い易さの点から高容量化、急速充放電化などの要求が高まっている。中でも一回の充電による機器の使用時間の長くできる高容量化に対する消費者の要求は根強いものがあり、その点での技術の開発がたゆまなく続けられて来た。

【0003】既存の電池の高容量化とともに新型電池の開発も活発に行なわれてきた。それらの中でも水素吸蔵合金を主成分とする負極を有するニッケル-金属水素化物電池は、電池電圧、放電特性などがニッケル-カドミウム電池とほとんど同じで互換性を有しておりながら、電池容量が30～50%増加することが期待できる電池として注目されてきた。水素吸蔵合金の場合、電池反応は $\text{LaNi}_5$ を例にとると以下になる。

【0004】

【化1】



【0005】充電反応では、負極において、合金表面に吸着した水分子の水素が、金属結晶の格子間に侵入して水素化物を形成する。しかし、その他の反応として負極合金中の元素、この場合Laが $\text{OH}^-$ と反応して $\text{La}(\text{OH})_3$ を生成する。 $\text{La}(\text{OH})_3$ の生成は水素化物を形成する元素であるところのLaの減少をもたらし、結果的に放電容量は小さくなる。水酸化物に形成する元素はその他にCe、Ndなどの希土類元素、Al、Co、Mnにも及ぶ。これらの腐食反応物は充電の繰返しと共に増加して容量を低下させる。水酸化物の形成を抑制するために、これまでは、合金粉末表面に水素透過性金属薄膜で被覆したり(特開昭61-19063号公報)、合金をNiで被覆してマイクロカプセル化したり(特開昭61-64069号公報)、耐酸化性水素吸蔵合金で被覆したり(特開昭61-151967号公報)、合金表面をアルカリ水溶液で洗浄する(特開昭61-176063号公報)などして抑制する提案がなされてきた。しかし、これらの方法はレート特性などの性能が十分でないことや設備等にコストがかかること、表

面改質の最適値制御が難しいこと等の問題があり実用化が難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術に示したように、ニッケル-金属水素化物電池においては、水素吸蔵合金の耐酸化性の向上が必要であるが、現在国内外で検討されている合金系では酸化を抑制することはできない。酸化を抑制するには表面に耐酸化性被膜を形成する必要がある。その一方で耐酸化性被膜の形成によって抵抗が増大し、放電容量の低下や大電流放電が出来ないなどの性能低下をもたらすことが多い。このような性能低下は皮膜の性質に関係している。即ち、上記の被膜は固体の膜であり、イオン伝導性を持たない。従って、最外殻部に位置する被膜は水素透過性の性質を持ち合わせなければならぬ。あるいは、耐酸化性を持ち合わせ、かつ水素のみが入ることの出来る多孔質の被膜である必要がある。さらに合金粒子表面の被膜は当然のことながら導電性の高いものでなければならぬし、活物質である合金表面の反応場を減少させないだけの十分な比

(3)

特開平6-283161

表面積を持たねばならない。このような条件を揃えた固体の被膜を合金表面上に形成するには、制御された表面改質技術と設備、さらにこれらの条件を満足する材料の選択が要求される。

【0007】本発明の目的は、水素吸蔵合金の酸化を抑制するための安価でかつ有効な手段を提供することであり、従来よりも高容量で長寿命のニッケル-金属水素化物電池を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】水素吸蔵合金の酸化を抑制するためには前述の如き被膜を形成すれば良いが、固体の被膜を作成するのはむずかしい。そこで電解液中で存在するイオン性の被膜作成の可能性を検討した。イオン性の被膜を形成する手段としては、配位能を持つ原子を含んでおり、負極を構成している元素、例えば、Al, Mn, Ni, Co, Cr, La, Ce, Ti, Si, Zr, Fe, Vなどと結合して錯化合物を形成することができる物質を用いて合金表面に配位させる。これにより、電解液中のOH<sup>-</sup>イオンとの腐食反応を制御できる。

【0009】作成方法としては6~8MのKOH水溶液の電解液に酢酸、シュウ酸、ジメチルグリオキシム、ジチゾン、オキシム、アセチルアセトン、グリシン、アデニン、フェノール、ピリジン、カテコール、イミダゾール、アデノシン三リン酸、アミノエタノール、アミノエタンチオール、エチルアミン、グリシルグリシン、ヒスチジン、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、クラウンエーテル(例えば18-クラウン-6)等の錯化剤のいずれか一つを0.1~0.5M添加する。これらの物質は合金表面で錯化合物を作る。錯化合物は表面に嵩高く存在するため、イオン半径の大きなOH<sup>-</sup>イオンと合金表面の金属との反応が妨げられる。これに対し、プロトンは極めて小さいため、容易に反応場に接近できる。錯化剤の添加量が0.1Mよりも少ないと、合金表面に疎にしか錯化合物を作れないため、OH<sup>-</sup>イオンが合金表面の金属に容易に接近でき、酸化を抑制出来ない。また、錯化剤の添加量が0.5Mよりも多いと、プロトンが容易に反応場に近づけないため、充電が妨げられる。

【0010】錯化剤は密閉電池の電解液に添加すれば良く、極めて簡便である。また、Ni極への添加に対する悪影響はなかった。添加方法としては、電解液に直接添加する方法の他に、負極電極のみをあらかじめ錯化剤を含む溶液中で処理することによっても錯化合物を形成できる。

【0011】

【作用】本発明の作用は、電解液に錯化剤を添加して、水素吸蔵合金の酸化を抑制できたことにある。抑制できた理由としては、合金表面に錯化剤が配位することにより合金表面へのOH<sup>-</sup>イオンの攻撃を抑制できたことにより、かつプロトンの反応場への接近を妨げないため、充放電に支障を及ぼさない。

【0012】

【実施例】本発明を密閉型ニッケル-金属水素化物電池に適用した実施例により更に具体的に説明する。

実施例1

水素吸蔵合金として、MmNi<sub>5</sub>系合金を用いた。合金は直径150ミクロン以下の粒子に粉碎した。合金粉末を活性化処理した後、結着剤としてのポリビニルアルコール1wt%に充分量の水を加えてスラリーとし、発泡ニッケル基体に充填した。乾燥後、ローラプレスにより所定の厚さの金属水素化物電極を得た。ニッケル極には、気孔率95%の発泡ニッケルを電極基体に用いたペースト式電極を用いた。これらの電極により単三型の密閉型ニッケル-金属水素化物電池を作製した。正極1及び負極2を厚さ0.17mmのポリプロピレン樹脂製不織布のセパレータ3を介して捲回し、電池缶4内に挿入した。電解液には0.3モルの表1に示した錯化剤を添加した31wt%の水酸化カリウムを含む水溶液に少量の水酸化リチウムを添加したものをを用いた。室温下で0.3CmAで容量に対し150%充電、1時間の休止時間を置いた後、0.2CmAで終止電圧の1.0Vまで放電した。結果を表1、表2に示す。容量は243~288mAh/gで、380~670サイクルの充放電が可能であった。

【0013】実施例2

実施例1と同様にして金属水素化物電極を作成し、これを表1に示した錯化剤を2M添加した水溶液に浸漬した。実施例1と同様にして電池を作成し充放電を行った。結果を表3、表4に示す。容量240~311mAh/gで、420~720サイクルの充放電が可能であった。

【0014】比較例1

実施例1と同様にして金属水素化物電極を作成し、電解液には31wt%の水酸化カリウムを含む水溶液に少量の水酸化リチウムを添加したものをを用いた。これを実施例1と同様にして電池を作成し充放電を行った。結果を表5に示す。容量232mAh/gで、280サイクルと容量も低く、寿命も短い。

【0015】

【表1】

(4)

特開平6-283161

錯化剤	実施例 1	
	容量 (mAh/g)	サイクル寿命 (回)
酢酸	280	540
シュウ酸	277	620
ジメチルグリオキシム	250	460
ジチゾン	243	380
オキシソ	250	520
アセチルアセトン	288	670
アデニン	252	390
フェノール	263	450
ピリジン	268	620
カテコール	278	510
イミダゾール	281	640
アデノシン三リン酸	250	380

【0016】

【表2】

錯化剤	実施例 1	
	容量 (mAh/g)	サイクル寿命 (回)
アミノエタノール	284	400
アミノエタンチオール	214	590
エチルアミン	271	630
グリシルグリシン	249	570
ヒスチジン	255	450
グリシン	264	580
EDTA	248	420
18 クラウン 6	260	440

【0017】

【表3】

錯化剤	実施例 2	
	容量 (mAh/g)	サイクル寿命 (回)
酢酸	311	480
シュウ酸	293	550
ジメチルグリオキシム	240	570
ジチゾン	258	420
オキシソ	293	610
アセチルアセトン	274	720
アデニン	244	440
フェノール	289	610
ピリジン	300	700
カテコール	250	590
イミダゾール	308	490
アデノシン三リン酸	297	680

【0018】

【表4】

(5)

特開平6-283161

錯 化 剤	実 施 例 2	
	容量 (mAh/g)	サイクル寿命 (回)
アミノエタノール	258	430
アミノエタンチオール	277	710
エチルアミン	303	560
グリシルグリシン	290	470
ヒスチジン	263	520
グリシン	306	500
EDTA	263	490
18-クラウン-6	249	470

【0019】

【表5】

錯 化 剤	比 較 例 1	
	容量 (mAh/g)	サイクル寿命 (回)
な し	232	280

【0020】

【発明の効果】上記実施例の結果から明らかなように、本発明によれば、水素吸蔵合金の水素吸蔵能力を低下させることなく、合金の酸化を抑制し、長寿命のニッケル-金属水素化物電池を得ることができる。

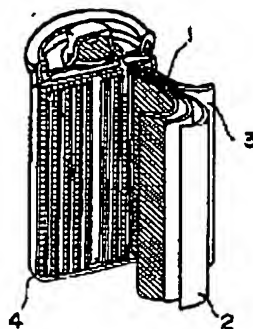
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いた二次電池の構成を示す図である。

【符号の説明】

1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は電池缶。

【図1】



- 1 --- 正極
- 2 --- 負極
- 3 --- セパレータ
- 4 --- 電池缶